

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010878546

WPI Acc No: 1996-375497/*199638*

XRAM Acc No: C96-118872

XRPX Acc No: N96-316106

**Negatively chargeable toner for sharp coloured images - has charge
controlling agent composed of sulphoalkyl poly(meth)acrylic acid monomer
and another copolymerisable polyvinyl monomer.**

Patent Assignee: FUJIKURA KASEI KK (FUJG)

Inventor: SUZUKI K; UEDA H; WATANABE M

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8179564	A	19960712	JP 94334617	A	19941220	199638 B
US 5612161	A	19970318	US 95580056	A	19951220	199717

Priority Applications (No Type Date): JP 94334617 A 19941220

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 8179564	A		8	G03G-009/097	
------------	---	--	---	--------------	--

US 5612161	A		7	G03G-009/097	
------------	---	--	---	--------------	--

Abstract (Basic): JP 8179564 A

A charge controlling agent is composed of 1-30 wt.% of sulphoalkyl (meth) acrylic acid monomer of a specific structure, and 99-70 wt.% of another copolymerisable vinyl monomer. 0.1-20 pts. wt. (w.r.t. 100 pts. wt.) of a binding agent of the charge controlling agent is included.

USE - Used as a negatively chargeable toner.

ADVANTAGE - Coloured images of sharp colour tone are formed.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5612161 A

A negatively chargeable toner for electrophotography, comprising a binder, a colouring agent and a charge control agent, the charge control agent comprising a copolymer of 1 to 30% by weight of a sulphoalkyl (meth)acrylic acid monomer represented by the following general formula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}_2-\text{SO}_3\text{M}$ (1), where R_1 represents H or CH_3 , R_2 represents C_2H_4 or C_3H_6 , and M represents one selected from H, Na, K and NH_4 , or $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}_2-\text{SO}_3]_n-\text{M}(\text{OH})_m$ (2), where R_2 represents H or CH_3 , R_2 represents C_2H_4 or C_3H_6 , M represents Ca or Mg, n is 1 or 2, and m is 2-n, and 99 to 70% by weight of other vinyl monomer which is copolymerisable with the monomer (1) or (2), the amount of the charge control agent being from 0.1 to 10 parts by weight for 100 parts by weight of the binder.

Dwg.0/0

Title Terms: NEGATIVE; CHARGE; TONER; SHARP; COLOUR; IMAGE; CHARGE; CONTROL ; AGENT; COMPOSE; SULPHO; ALKYL; METHO; POLYACRYLIC; ACID; MONOMER; COPOLYMERISE; POLYVINYL; MONOMER

Derwent Class: A14; A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/097

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-A; A04-F04; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; H0022 H0011; G0328 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53
F36 F35 D11 D58 D61-R D60 D85 D86 D87 F16 F62 Na 1A K-; G0022-R D01
D51 D53; P0088

002 018; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-179564

(43) 公開日 平成8年(1996)7月12日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/097

G 0 3 G 9/ 08

3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-334617

(71) 出願人 000224123

藤倉化成株式会社

東京都板橋区蓮根3丁目25番3号

(22) 出願日 平成6年(1994)12月20日

(72) 発明者 渡辺 正夫

東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化成株式会社内

(72) 発明者 鈴木 康三

東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化成株式会社内

(72) 発明者 上田 彦二

東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化成株式会社内

(54) 【発明の名称】 電子写真用負帯電トナー

(57) 【要約】

【目的】 帯電の立ち上がり特性および特に高温高温条件下におけるトナー特性の安定化に優れ、トナー飛散、カブリ等のない良好な画像の形成が可能であると共に、カラートナーとした場合においても鮮明な色調のカラー画像の形成が可能な電子写真用負帯電トナーを提供する。

【構成】 少なくとも結着剤、着色剤及び電荷制御剤からなる電子写真用トナーであって、該電荷制御剤が、特定の化学式で表わされるスルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマー類の1~30重量%と、これと共重合可能な他のビニル系モノマーの99~70重量%とからなり、かつ該電荷制御剤が、前記結着剤100重量部に対して0.1~10重量部含有してなることを特徴とする電子写真用負帯電トナー。

1

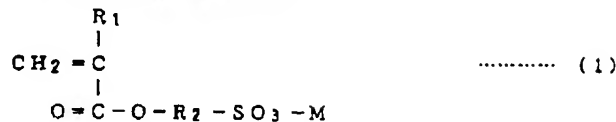
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着剤、着色剤及び電荷制御剤からなる電子写真用トナーであって、該電荷制御剤 *

*が、下記一般式(1)

【化1】

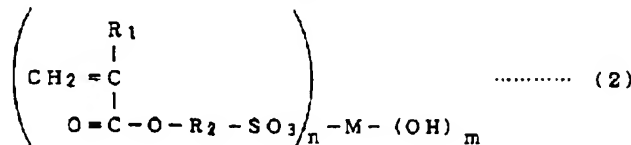


(式中、R₁ はHまたはCH₃を表わし、R₂ はC₂H₄またはC₃H₆を表わし、MはH、Na、K、NH₄から選ばれた1種を表わす)

※または、下記一般式(2)

【化2】

※10



(式中、R₁ はHまたはCH₃を表わし、R₂ はC₂H₄またはC₃H₆を表わし、MはCaまたはMgを表わし、nは1または2であり、mは2-nである)で表わされるスルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマー類の1~30重量%と、これと共重合可能な他のビニル系モノマーの99~70重量%との共重合体からなり、かつ該電荷制御剤が、前記結着剤100重量部に対して0.1~10重量部含有してなることを特徴とする電子写真用負帯電トナー。

【請求項2】 上記一般式(1)または(2)で表わされるスルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマー類が、スルホエチルアクリル酸ソーダ、スルホエチルメタクリル酸ソーダ、スルホエチルアクリル酸アンモニウム、スルホエチルメタクリル酸アンモニウム、スルホプロピルアクリル酸カリウム、スルホプロピルメタクリル酸カリウムから選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の電子写真用負帯電トナー。

【請求項3】 共重合可能な他のビニル系モノマーが、スチレン、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルから選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の電子写真用負帯電トナー。

【請求項4】 アクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルが、炭素原子数1~18個のアルキル基を有するアルキルエステルである請求項3記載の電子写真用負帯電トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は乾式電子写真法において、静電荷潜像を可視像とする際に用いる電子写真用負帯電トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 乾式電子写真法において、静電荷潜像を可視像とする際に用いられるトナー粒子は、一般に結着剤、着色剤、電荷制御剤、場合によっては磁性粉体、そ

の他添加剤を予備混合した後、熔融混練し、粉碎し、次いで所望の粒子径となるように分級するなどの工程を経て製造されている。

【0003】 これらトナー粒子は、二成分系現像剤として用いる場合には磁性粉体と共に混合攪拌され、トナー粒子同士の摩擦によって、また、一成分系現像剤として用いる場合にはトナー粒子とスリーブ間などの摩擦によってトナー粒子表面に電荷が蓄積され、静電荷潜像の可視像化(現像)に供されるが、摩擦帯電によってトナー粒子表面に蓄積される電荷は、静電荷潜像の形成に用いられる光導電性感光体の種類によって正または負のいずれかの電荷とする必要があり、また、静電荷潜像をより正確に可視像化し得るに充分な帯電量とする必要があることから、電荷制御剤ないしは導電物質を結着剤中に混合分散せしめるのが一般的である。

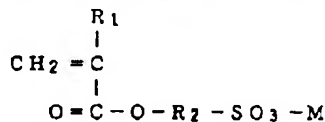
【0004】 従来、トナー粒子に負の電荷を付与せしめるための電荷制御剤としては、特公昭45-26478号公報等に記載されているような、含金属錯塩染料等が一般に用いられているが、該含金属錯塩染料は、構造が複雑でかつ性質も不安定であるため、トナー製造時の熔融混練、粉碎工程などにおける熱的、機械的影響を受けて分解ないしは変質し易く、電荷制御性を低下させるという欠点があり、得られるトナーのトナー特性を著しく低下させるという問題がある。

【0005】 また、含金属錯塩染料は、結着剤である熱可塑性樹脂と良好に相溶せず、結着剤中に着色剤同様の粒子分散状態でしか存在しないため、トナー製造の際の粉碎工程で、あるいはトナー粒子表面に電荷を蓄積する際の複写機内での流動摩擦等において、トナー粒子表面層に存在する電荷制御剤が脱落して帯電量に変化を及ぼし、またトナー粒子個々の帯電量にバラツキを生じさせるなどの欠点があり、トナーの帯電状態を長期にわたって安定に維持するのが難しいという問題がある。さらに含金属錯塩染料は、一般には有色でかつ透明性にも乏し

いため、カラーコピー化に対応させて任意に着色しようとした場合、鮮明な色調のカラーコピーが得られないという問題もある。

【0006】上記負電荷制御剤としての含金属錯塩染料等の問題点を改善するため、本出願人は、負電荷制御性を有する重合性化合物とこれと共重合可能な重合性ビニルモノマーとを共重合させ、得られた共重合体を負電荷制御剤として結着剤中に含有せしめてなる電子写真用負電トナーを発明し、先に特許出願した(特開昭63-184762号公報、特開平3-56974号公報)。

【0007】上記の共重合体系負電荷制御剤は、結着剤である合成樹脂との相溶性に優れているので、含金属錯塩染料等の場合のような、電荷制御剤の離脱による帯電量の変化ないしは帯電量のバラツキといった問題がなく、またカラーコピー化に対応させて任意かつ鮮明な色調に着色できるなどの長所を有しているが、負電荷制御性を有する重合性化合物としてアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸を用いているため、高温高湿時のトナー特性、特に帯電量の減衰が比較的大きく、鮮明な画像を長期にわたって安定に形成させることが難しいという*20

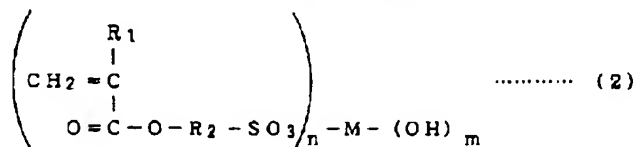


(式中、 R_1 はHまたは CH_3 を表わし、 R_2 は C_2H_4 または C_3H_6 を表わし、MはH、Na、K、 NH_4 から選ばれた1種を表わす)

※または、下記一般式(2)

【0011】

【化2】



(式中、 R_1 はHまたは CH_3 を表わし、 R_2 は C_2H_4 または C_3H_6 を表わし、MはCaまたはMgを表わし、nは1または2であり、mは2-mである)で表わされるスルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマー類の1~30重量%と、これと共重合可能な他のビニル系モノマーの99~70重量%との共重合体からなり、かつ該電荷制御剤が前記結着剤100重量部に対して0.1~10重量部含有してなることを特徴とする。

【0012】上記構成からなる本発明の電子写真用負電トナー(以下、本発明トナーという)は、上記一般式

(1)または(2)で表わされるスルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマー類の1~30重量%と、これと共重合可能な他のビニル系モノマーの99~70重量%との共重合体を負電荷制御剤としたことを大きな特徴とするものであり、該共重合体において、スルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマー類の共重合比が1重量%未満では、得られるトナーに充分な帯電量を蓄積させるこ

*問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は、従来の電子写真用負電トナーにおける上述のような問題点の解決を目的とするもので、帯電の立ち上がり特性とその安定性に優れると共に、トナー飛散、カブリ等のない良好な画像が形成でき、特に高温高湿時の使用においてもトナー特性の低下といった問題の発生しない電子写真用負電トナーを提供すべく検討を進めた結果、特定の化学式を有するスルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマーと、これと共重合可能なビニルモノマーとの共重合体を用いると、上記目的を達成し得ることを見出して本発明を完成するに至ったものである。

【0009】

【問題を解決するための手段】本発明によって提供される電子写真用負電トナーは、少なくとも結着剤、着色剤及び電荷制御剤からなる電子写真用トナーであって、該電荷制御剤が、下記一般式(1)

【0010】

【化1】

..... (1)

とが難しくなり、トナー飛散が多く使用に耐え得なくなる。これとは反対に、スルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマー類の共重合比が30重量%を超えると、得られるトナーの電気抵抗値が低くなり、帯電量変化の経時安定性が悪くなると共に、結着剤との相溶性も悪くなり透明性が損なわれるようになる。従って、該共重合体においては、スルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマー類2~20重量%と、これと共重合可能な他のビニル系モノマー98~80重量%の共重合比とするのが好ましい。

【0013】本発明において用いることのできる上記一般式(1)で表されるスルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマー類の具体例としては、スルホエチルアクリル酸、スルホエチルメタクリル酸、スルホエチルアクリル酸ソーダ、スルホエチルメタクリル酸ソーダ、スルホエチルアクリル酸アンモニウム、スルホエチルメタクリル酸アンモニウム、スルホエチルアクリル酸カリウム、ス

ルホエチルメタクリル酸カリウム、スルホプロピルアクリル酸カリウム、スルホプロピルメタクリル酸カリウムなどであり、上記一般式(2)で表されるスルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマー類の具体例としては、スルホエチルアクリル酸カルシウム、スルホエチルメタクリル酸カルシウム、スルホエチルアクリル酸マグネシウム、スルホエチルメタクリル酸マグネシウムなどであり、これらモノマー類はそれぞれ単独で、もしくは2種以上の組み合わせで使用できる。

【0014】上記に例示したスルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマー類の中でも、共重合のし易さ、および電子写真用トナーの構成成分として好ましい軟らかさの共重合体が得られ易いなどの理由から、スルホエチルアクリル酸ソーダ、スルホエチルメタクリル酸ソーダ、スルホエチルアクリル酸アンモニウム、スルホエチルメタクリル酸アンモニウム、スルホプロピルアクリル酸カリウム、スルホプロピルメタクリル酸カリウムから選ばれた少なくとも1種を用いるのが好ましい。

【0015】上記スルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマー類との共重成分として用いることのできる他のビニル系モノマーとしては、特に制限するものではなく、重合性の不飽和結合を持つものであればいずれも使用可能である。具体例としては、スチレン、*o*、*m*、*p*-クロルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸アミル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、アクリルアミド、塩化ビニル、酢酸ビニルなどが挙げられ、これらビニル系モノマー類の中でも、スチレンおよび(メタ)アクリル酸アルキルエステルから選ばれた少なくとも1種を用いるのが好ましく、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、炭素原子数1~18個のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルを用いるのが好ましい。

【0016】特に、本発明においては、上記のスルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマーとして、スルホエチルメタクリル酸アンモニウム、スルホエチルメタクリル酸ソーダおよびスルホプロピルメタクリル酸カリウムから少なくとも1種を選択し、これに他のビニル系モノマーとしてスチレンおよび(メタ)アクリル酸アルキルエステルから選択した少なくとも1種を共重合せしめてなる共重合体は、結着剤中に透明状態で良好に相溶し、かつ高温高湿条件下のような苛酷な環境下でもトナー特性を安定化させることができるので、かかるモノマー組成からなる共重合体を電荷制御剤とするのが好ましい。

【0017】本発明トナーにおける電荷制御剤を得るた

めの上記スルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマー類と、これと共重合可能な他のビニル系モノマーの共重合体の製造方法としては、特に制限するものではなく、公知のラジカル重合方法を採用することができる。具体的には、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法などであり、特に、適宜の重合開始剤の存在下、有機溶媒中で重合反応を進める溶液重合法が適している。その際の重合開始剤としても特別な制限はなく、ラジカル重合反応において通常使用される公知の開始剤(例えば、過酸化ベンゾイル、*tert*-ブチルパーベンゾエート、ジシクロヘキシルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスメチルブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリルなど)が使用できる。

【0018】本発明トナーに用いる場合の上記共重合体の分子量、ガラス転移温度などについても特別な制限はないが、結着剤中に透明状態で混和させることができ、かつ最終的に得られるトナーに良好な保存安定性および帯電特性を長期にわたって維持させることができる点で、重量平均分子量(以下、*M_w*という)5,000~500,000、ガラス転移温度(以下、*T_g*という)30~100℃の範囲とするのが好ましい。

【0019】本発明トナーに用いることのできる結着剤としては、従来より電子写真用の結着剤として用いられている種々の合成樹脂のいずれも使用できる。具体例としては、ポリスチレンや(メタ)アクリル酸エステルの単独重合体もしくはこれらの共重合体樹脂、ビスフェノール型ジオールおよびグリコールからなる群から選ばれた少なくとも1つのジオール成分と、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのジカルボン酸またはトリメリット酸とから合成されるポリエステル樹脂などが挙げられる。

【0020】本発明トナーにおいて、上記電荷制御剤の使用量は、結着剤100重量部に対して0.1~10重量部であり、使用量が0.1重量部より少ないとトナー帯電の立上がりが悪くなり、トナー飛散が多く、トナーのポタ落ちといった欠点が生じるようになり、10重量部より多くなると、トナーの吸湿性が強くなり、帯電量の経時変化が大きくなる。

【0021】本発明トナーにおいては、所望の色調のトナー粒子とするため公知慣用の種々の有機顔料、無機顔料、体質顔料および染料などの着色剤が使用される。使用し得る着色剤の具体例としては、黒色顔料(カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック等)、黄色顔料(黄鉛、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ハンザーイエロー、ベンジジンイエロー、パーマネントイエロー等)、赤色顔料(ベンガラ、カドミウムレッド、パーマネントレッド、レーキレッド、プリリアントカーミン等)、青色顔料(紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカ

イブルー、インダスレンブルー等)、緑色顔料(クロムグリーン、マラカイトグリーンレーキ等)、白色顔料(亜鉛華、酸化チタン等)、体質顔料(炭酸バリウム、クレー、シリカ、タルク、アルミナホワイト等)などの顔料類、ベンチジンイエロー、ハンザイエロー、クロモフタルイエローなどの染料類が挙げられ、これらの着色剤は1種または2種以上の組み合わせで使用できる。

【0022】本発明トナーは、公知の種々の方法によって製造することができる。その一例としては、上記結着剤、電荷制御剤、着色剤の所定量、および必要に応じてその他種々のトナー用添加剤の慣用量を、混合、熔融混練、粉碎の各工程を経て5~20 μ mの平均粒子径となるように分級して製造する方法、またはメイン樹脂以外の原材料(電荷制御剤、着色剤、……等)を、メイン樹脂を構成するモノマーに分散させ、メイン樹脂の重合時に形成されるトナー粒子中にこれら原材料を取り込んで製造する重合トナー法、トナー構成材料を適宜な有機溶媒中に溶解ないし分散させ、スプレードライなどの装置を用いて造粒して製造する方法などである。

【0023】本発明トナーは、例えば適当なキャリアと配合して二成分系現像剤として用いることができる。キャリアとしては、カスケード現像方式を実施する場合には樹脂コートしたガラスビーズやスチール球等が、磁気ブラシ現像方式を実施する場合にはフェライトや微粉鉄、あるいはいわゆるバインダー型キャリア等が用いられる。また、本発明のトナー自体を絶縁性磁性トナーとして製造し、これを一成分系現像剤として用いて磁気ブラシ現像方式を実施してもよい。さらに、インプレッション現像方式を実施する場合のトナーとして使用してもよい。

【0024】以上、本発明を、電子写真用負電トナーについて説明してきたが、本発明において用いられる荷電制御剤は、それ自体で得意な電気特性を有する共重合体であるので、この特性が応用できるそれ以外の種々の用途、例えば、電子写真用キャリアの表面コート剤、粉体塗料の樹脂バインダーなどとして使用しても良い。この場合の共重合体は、それ自体単独で用いてもよく、他の適宜な樹脂とブレンドして用いても良い。

【0025】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中の各成分の共重合比ないし混合比は特にことわりのない限り重量比で示した。

【0026】実施例1

電荷制御剤の製造

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した21フラスコにメタノール300gおよびメチルエチルケトン100gを仕込み、さらにスルホエチルメタクリル酸アンモニウム5部、スチレン85部、アクリル酸-2-エチルヘキシル10部からなるモノマー混合物600gおよびアゾビスイソブチロニトリル12gを仕込み、

攪拌、窒素導入下70℃で10時間溶液重合をおこない、重合反応終了後に減圧加熱炉に移してメタノール、メチルエチルケトンで脱溶剤して共重合体を得(重量平均分子量=40,000、Tg=70℃)、この共重合体を電荷制御剤とした。

【0027】トナーの製造

スチレン・アクリル共重合樹脂100部、上記で得た電荷制御剤5部、カーボンブラック(三菱化成工業社製、MA#100)5部、ビスコール550P(三洋化成工業社製)3部を配合し、ラボプラストミル(東洋精機製作所社製)にて熔融混練し、ジェットミルで微粉砕後、分級して平均粒径10 μ mのトナーを製造した。

【0028】トナーの評価

上記で得られたトナーについて、下記の方法で評価し、その結果を後記表1に示した。

(1) 帯電性

トナーとキャリア(還元鉄粉)を3:100の比率で混合し、20℃・65%RHの条件下、一定時間(10分、60分、3時間)摩擦帯電させた後、東芝ケミカル社製ブローオフ粉体帯電測定装置を用いて帯電量(- μ c/g)を測定した。

(2) 高温高湿特性

上記(1)と同様にトナーとキャリア(還元鉄粉)を3:100の比率で混合し、35℃・85%RHの高温高湿雰囲気下で60分間摩擦帯電させ、上記同様にして帯電量(- μ c/g)を測定し、この時の帯電量をC1とした。一方上記(1)における60分摩擦帯電後の帯電量をC0とし、次式によって帯電量残存率(%)を求め、この時の帯電量残存率が90%以上のものを高温高湿特性良好とした。

$$\text{帯電量残存率}(\%) = (C1/C0) \times 100$$

(3) 電子写真特性

上記で得たトナーについて、市販の負電トナー用複写機を用いて複写テストを行い、カブリおよび感光体の汚れ等を目視により観察し、次の評価基準で評価した。

カブリ : ○; 異常なし、×; 地汚れあり

感光体汚れ : ○; 異常なし、×; トナー付着有り

【0029】実施例2~11、および比較例1~7

スルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマーとして、スルホエチルメタクリル酸アンモニウム(SEMA)、スルホエチルメタクリル酸ソーダ(SEMS)、スルホプロピルメタクリル酸カリウム(SPMK)、スルホプロピルアクリル酸カリウム(SPAK)、ジスルホエチルアクリル酸カルシウム(DSAC)、スルホエチルアクリル酸ヒドロキシカルシウム(SAHC)を用い、これと共重合可能なビニル系モノマーとしてスチレン、アクリル酸-2-エチルヘキシル(2EHA)、アクリル酸ブチル(BA)を用い、また、比較のため負電荷制御性化合物としてアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸(AAPS)を用い、下記表1~3の処方(実施例2~

6は表1に、実施例7～11および比較例1は表2に、比較例、2～7は表3)にしたがって、上記実施例1と同様にそれぞれの電荷制御剤を製造した。次いで、下記表1～3の処方に従って、上記で得た電荷制御剤の所定量を、結着剤100重量部に添加し、実施例1同様にトナーを製造し、得られたそれぞれのトナーについて同様*

*に評価し、その結果を表1～3にあわせて示した。また、各実施例および比較例の電荷制御剤のそれぞれについてのMwおよびTgを測定し、その測定結果もあわせて同表に示した。

【0030】

【表1】

実施例・比較例 No.		実 施 例					
組成・評価項目		1	2	3	4	5	6
電 荷 制 御 剤 の 組 成	スチレン	(85)	80	85	80	75	80
	2EHA	(10)	10	10	—	15	—
	BA	—	—	—	10	—	15
	SEMA	(5)	10	25	10	—	—
	SEMS	—	—	—	—	10	5
	SPMK	—	—	—	—	—	—
	SPAK	—	—	—	—	—	—
	DSAC	—	—	—	—	—	—
	SAHC	—	—	—	—	—	—
	AAPS	—	—	—	—	—	—
電荷 制御 剤の	Mw	(40,000)	51,000	23,000	12,000	13,000	10,000
	Tg (°C)	(70)	72	70	68	62	68
電荷制御剤の添加量		(5)	5	2	3	3	7
評 価 項 目	帯電量(μC/g) (10分)	20.4	31.2	28.3	22.8	21.9	23.6
	(60分)	22.7	33.8	30.1	24.2	23.5	25.1
	(3時間)	24.0	35.1	31.7	25.3	24.7	26.6
	高温高湿特性(%)	100	100	98	100	99	98
	電子写真特性 (カブリ)	○	○	○	○	○	○
	(感光体汚れ)	○	○	○	○	○	○

【0031】

【表2】

実施例・比較例 No.		実 施 例					比較例
組成・評価項目		7	8	9	10	11	1
電 荷 制 剤 の 組 成	スチレン	70	80	75	80	80	50
	2EHA	-	15	-	-	-	10
	BA	15	-	20	15	15	-
	SEMA	-	-	-	-	-	40
	SBMS	-	-	-	-	-	-
	SPMK	15	-	5	-	-	-
	SPAK	-	5	-	-	-	-
	DSAC	-	-	-	5	-	-
	SAHC	-	-	-	-	5	-
	AAPS	-	-	-	-	-	-
電荷 制御 剤の	Mw	15,000	21,000	12,000	39,000	11,000	31,000
	T _g (°C)	65	62	59	70	63	75
電荷制御剤の低加量		3	5	3	5	8	3
評 価 項 目	帯電量(- $\mu\text{C/g}$) (10分)	25.3	18.5	18.4	16.8	15.1	84.1
	(60分)	27.9	20.1	18.0	18.5	17.5	35.3
	(3時間)	28.2	20.4	18.2	18.9	17.8	32.6
	高温高湿特性(%)	99	100	100	99	100	66
	電子写真特性 (カブリ)	○	○	○	○	○	○
	(感光体汚れ)	○	○	○	○	○	○

【0032】

【表3】

実施例・比較例 No.		比 較 例					
組成・評価項目		2	3	4	5	6	7
電 荷 制 御 剤 の 組 成	スチレン	89.5	80	80	80	50	80
	2EHA	10	10	10	-	-	-
	BA	-	-	-	10	10	10
	SEMA	0.5	-	10	-	-	-
	SEMS	-	-	-	10	-	-
	SPMK	-	-	-	-	40	-
	SPAK	-	10	-	-	-	-
	DSAC	-	-	-	-	-	-
	SAHC	-	-	-	-	-	-
	AAPS	-	-	-	-	-	10
電荷制御剤の	Mw	15,000	12,000	17,000	10,000	13,000	12,000
	T _g (°C)	67	70	71	70	78	70
電荷制御剤の添加量		10	15	0.05	12	3	3
評 価 項 目	帯電量(-μC/g) (10分)	8.2	41.2	4.7	37.8	35.8	20.3
	(60分)	9.0	45.5	8.3	41.3	36.3	22.1
	(3時間)	9.2	37.3	7.5	39.5	33.1	22.9
	高温高湿特性(%)	95	72	98	74	83	85
	電子写真特性 (カブリ)	×	○	×	○	○	○
	(感光体汚れ)	×	○	×	○	○	○

【0033】

【発明の効果】本発明によって提供される電子写真用負帯電トナーは、電荷制御剤として特定の化学式を有するスルホアルキル（メタ）アクリル酸系モノマーと、これと共重合可能なビニル系モノマーとの共重合体を特定の比率で含有させて構成しているもので、これによって安定した負帯電特性が得られ、環境変化によっても帯電量の

変化が小さく、優れた電子写真特性を有するものである。また、結着剤と負電荷制御剤の混合においても無色ないし淡色透明状態が得られるので、カラートナー化した場合には、鮮明な色調のカラー画像の形成が可能な着色トナーが得られるなど、きわめてすぐれた効果を有するものである。